

AQUEOUS WATER REPELLENT OIL DISPERSION

Patent Number: JP61276880
Publication date: 1986-12-06
Inventor(s): AMIMOTO YOSHIO; others: 02
Applicant(s):: DAIKIN IND LTD
Requested Patent: ☒ JP61276880
Application Number: JP19850119575 19850531
Priority Number(s):
IPC Classification: C09K3/18
EC Classification:
Equivalents: JP6074409B

Abstract

PURPOSE:The titled dispersion, containing a polymer of a perfluoroalkyl (or perfluoroalkenyl) group and (meth)acrylic acid group-containing compound and an oxygen-containing organic solvent having a specific boiling point and capable of giving water repellency of good durability to fibers, etc.

CONSTITUTION:A dispersion obtained by incorporating (A) a polymer of one or more of polymerizable compounds containing a perfluoroalkyl group or perfluoroalkenyl group and acrylic acid group or methacrylic acid group, e.g. $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7(\text{CH}_2)_2\text{OCOCH}=\text{CH}_2$, or a copolymer thereof with another copolymerizable compound, e.g. methacrylic acid, preferably $\geq 40\text{wt}\%$ former compounds, with (B) an organic solvent having ≥ 150 deg.C boiling point, preferably triethylene glycol dimethyl ether, in an amount of 0.2\$2 times based on the polymer (A) and, as desired, (C) water and/or surfactant. The component (A) is preferably obtained by emulsion polymerizing the polymerizable compounds in water.

Data supplied from the **esp@cenet** database - I2

P85071

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11)特許出願公告番号

A61L D1C D5 登録番号

特公平6-74409

(24)(44)公告日 平成6年(1994)9月21日

(61)Int. Cl. ⁴	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
C09K 3/18	102	8318-4H		
// C08L 33/00	LHG			
	LJG	7921-4J		
D06M 15/277				

D06M 15/277

発明の数1 (全 5 頁)

(21)出願番号	特願昭60-119575	(71)出願人	999999999 ダイキン工業株式会社 大阪府大阪市北区中崎西2丁目4番12号 梅田センタービル
(22)出願口	昭和60年(1985)5月31日	(72)発明者	網本 古雄 大阪府高槻市大蔵司2丁目15の9
(66)公開番号	特開昭61-276880	(72)発明者	青山 博一 大阪府高槻市如是町28-1-707
(43)公開日	昭和61年(1986)12月6日	(72)発明者	林 和則 大阪府摂津市 津屋2-21-21
		(74)代理人	弁理士 青山 保 (外2名)
		審査官	花田 吉秋
		(56)参考文献	特開昭59-25869 (JP, A) 特開昭59-74181 (JP, A) 特開昭58-93777 (JP, A)

(54)【発明の名称】 撥水撥油剤水性分散液

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) パーフルオロアルキル基もしくはパーフルオロアルケニル基およびアクリル酸基もしくはメタクリル酸基を有する重合性化合物の少なくとも1種の水モ重合体もしくは共重合体またはそれらと共重合可能な重合性化合物との共重合体

(B) 沸点が150℃以上であり、酸素を含有する有機溶剤、および

(C) 界面活性剤

を含有してなる撥水撥油剤水性分散液。

【請求項2】 有機溶剤 (B) の重量が重合体 (A) の重量の0.2～2倍である特許請求の範囲第1項記載の分散液。

【発明の詳細な説明】

【産業上の利用分野】

2

本発明は、パーフルオロアルキル基もしくはパーフルオロアルケニル基およびアクリル酸基もしくはメタクリル酸基を有する重合性化合物の重合体を成分とする、各種の繊維に撥水撥油性を付与する撥水撥油剤水性分散液に関する。

【従来技術】

パーフルオロアルキル基もしくはパーフルオロアルケニル基およびアクリル酸基もしくはメタクリル酸基を有する重合性化合物の重合体が繊維織物の撥水撥油剤として有用であることは知られており、特に該重合体を乳化剤により水性媒体中に分散せしめた水性分散液が工業的に広く使用されている。しかし、かかる撥水撥油剤水性分散液により処理された繊維等の撥水性は、摩擦などの物理的な作用に対する抵抗性、即ち、耐久性において不満足である。

(2)

特公平6-74409

3

4

【発明の目的】

本発明の目的は、耐久性のある撥水性を付与する撥水撥油剤水性分散液を提供することにある。

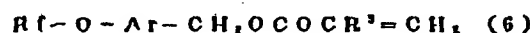
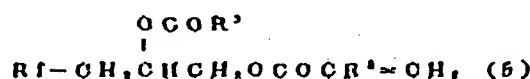
【発明の構成】

前記目的は、(A) パーフルオロアルキル基もしくはパーフルオロアルケニル基およびアクリル酸基もしくはメタクリル酸基を有する重合性化合物の少なくとも1種のみも重合体もしくは共重合体またはそれらと共重合可能な重合性化合物との共重合体、および

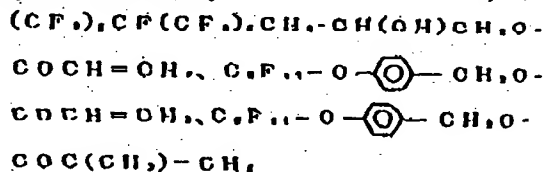
(B) 沸点が150℃以上であり、酸素を含有する有機溶剤

(C) 界面活性剤

を含有してなる撥水撥油剤水性分散液によって達成され



【式中、Rfは炭素数3～21のパーフルオロアルキル基またはパーフルオロアルケニル基、R'は水素または炭素数1～10のアルキル基、R''は炭素数1～10のアルキレン基、R'''は水素またはメチル基、Arは置換基を有することもあるアリール基、nは1～10の整数を表わす。】
で示される化合物を挙げることができる。



を例示することができる。

他の共重合可能な重合性化合物には種々のものがあるが、例示すると、

る。

本発明の分散液において、有機溶剤(B)の重量は重合体(A)の重量の0.2～2倍であることが好ましい。

重合体(A)において、パーフルオロアルキル基もしくはパーフルオロアルケニル基およびアクリル酸基もしくはメタクリル酸基を有する重合性化合物と共重合可能な他の重合性化合物との共重合体の場合では、前者が少なくとも共重合体中25重量%であり、好ましくは少なくとも40重量%である。

10 パーフルオロアルキル基もしくはパーフルオロアルケニル基およびアクリル酸基もしくはメタクリル酸基を有する重合性化合物の例として、式：

さらに具体的には、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7(\text{CH}_2)_2\text{O}-\text{COCH}=\text{CH}_2$ 、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7(\text{CH}_2)_2\text{O}-\text{COC}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ 、 $(\text{CF}_3)_2\text{CF}(\text{CF}_2)_7-(\text{CH}_2)_2\text{OCOCCH}=\text{CH}_2$ 、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7(\text{CH}_2)_2\text{OCOC}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ 、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7-(\text{CH}_2)_2\text{OCOCCH}=\text{CH}_2$ 、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{SO}_2\text{N}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2)_2\text{OCOCCH}=\text{CH}_2$ 、 $\text{CF}_3-(\text{CF}_2)_7\text{SO}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{CH}_2)_2\text{OCOC}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ 、 $(\text{CF}_3)_2\text{CF}(\text{CF}_2)_7\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OCOCCH}_3)\text{CH}_2\text{OCOC}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ 、

(1) アクリル酸およびメタクリル酸ならびにこれらのメチル、エチル、ブチル、イソブチル、ノルブチル、ブ
50 ロピル、2-エチルヘキシル、ヘキシル、デシル、ラウ

5

リル、ステアリル、イソボルニル、 β -ヒドロキシエチル、グリシジルエステル、フェニル、ベンジル、4-シアノフェニルエステル類、(2) 酢酸、プロピオン酸、カプリル酸、ラウリル酸、ステアリン酸等の脂肪酸のビニルエステル類、(3) スチレン、 α -メチルスチレン、 p -メチルスチレン等のスチレン系化合物、(4) フッ化ビニル、塩化ビニル、臭化ビニル、フッ化ビニリデン、塩化ビニリデン等のハロゲン化ビニルまたはビニリデン化合物類、(5) ヘプタン酸アリル、カプリル酸アリル、カブロン酸アリル等の脂肪族のアリルエステル類、(6) ビニルメチルケトン、ビニルエチルケトン等のビニルアルキルケトン類、(7) N -メチルアクリルアミド、 N -メチロールメタクリルアミド等のアクリルアミド類および(8) 2,3-ジクロロ-1,3-ブタジエン、イソプレン等のジエン類などを例示できる。

本発明における有機溶剤(B)は、酸素を含有し、沸点が150℃以上である有機化合物である。好ましいものは、酸素原子を1分子中に3個以上含有し、25℃で液体のものである。代表的なものを挙げると、



【式中、 R^1 はH、 CH_3 または C_2H_5 、 R^2 は C_2H_5 または C_4H_9 、 R^3 はH、 CH_3 または C_2H_5 、 n は1~5のいずれかの整数を表す。】

または



【式中、 R^1 は炭素数1~3のアルキレン基、 R^2 は CH_3 または C_2H_5 を表す。】

で示されるエーテル類またはエステル類である。更に具体的な化合物を示すと、トリエチレングリコールジメチルエーテル、テトラエチレングリコールジメチルエーテル、ジプロピレングリコールメチルエーテル、ジエチルサクシネートなどである。

本発明は、以上に述べた重合体および有機溶剤の水性分散液から成るものであって、これらを分散するために使用される界面活性剤(C)は、陽イオン性、陰イオン性または非イオン性乳化剤であるが、陽イオン型または非イオン型あるいは両者の混合物であるのが望ましい。陽イオン性乳化剤には、ドデシルトリメチルアンモニウムアセテート、トリメチルテトラデシルアンモニウムクロライド、ヘキサデシルトリメチルアンモニウムブロマイド、トリメチルオクタデシルアンモニウムクロライド、

(ドデシルメチルベンジル)トリメチルアンモニウムクロライド、ベンジルドデシルジメチルアンモニウムクロライド、メチルドデシルジ(ヒドロポリオキシエチレン)アンモニウムクロライド、ベンジルドコシルジ(ヒドロポリオキシエチレン)アンモニウムクロライド、 N -[2-(ジエチルアミノ)エチル]オレアミド塩酸塩が包含される。非イオン性界面活性剤には、エチレンオキシドとヘキシルフェノール、イソオクタチルフェノール、ヘキサデカノール、オレイン酸、アルカン(C_{12} -

(3)

特公平6-74409

6

C_{16})チオール、ソルビタンモノ脂肪酸(C_{12} - C_{18})またはアルキル(C_{12} - C_{18})アミンなどとの縮合生成物が包含される。

本発明の分散液を製造するには、重合性化合物(A)を水中で、界面活性剤(C)の存在下で乳化重合して得られた乳濁液に、必要に応じて水および/または界面活性剤を加え、有機溶剤(B)を混合するのが好都合である。

本発明の分散液を適用する適当な基体は、フィルム、繊維、糸、織布、カーペットならびに天然重合体物質や変性された天然重合体物質や合成重合体物質から得られたフィラメント、繊維あるいは糸で作られた製品である。

本発明の分散液を適用するには、塗布、浸漬、吹きつけ、パッディング、ロール被覆あるいはこれらの方法の組み合わせによるのが望ましい。例えば、浴の固形分を0.1~10重量%にすることによってをバッド浴として使用する。織物材料あるいは糸により紙をこの浴でパッドし、次に普通絞リロールで過剰の液を除いて乾燥吸収(繊維上の乾燥重合体の重量)が繊維の約0.01~1重量%となるようにする。次いで処理材料を100~200℃に加熱するのがよい。

【発明の効果】

本発明の分散液の特長は、特定有機溶剤を含有しない従来の撥水撥油剤水性分散液に比べて物理的作用に対する抵抗性が大いことである。また、撥水性も優れている。

【実施例】

以下に実施例および比較例を示し、本発明を更に詳しく説明する。

30 撥水性は、以下のように評価した。撥水性は、JIS L-1005のスプレー法による撥水性Noとして表した。撥水性の評価基準を第1表に示す。

第 1 表

撥水性No	状態
100	表面に付着水滴がない
90	表面に付着水滴が非常に少ない
80	表面に部分的な水滴を示す
70	表面に水滴を示す
50	表面全体に水滴を散布
0	水滴が完全に固着する

耐久性試験は、以下のように、学振形摩擦試験機による摩擦の前後のAQテストの結果の差により評価した。

学振形摩擦試験機による摩擦は、JIS L0849 1967に準じ、3cm幅20cm長の試験布を台に固定して、端面2cm平方のステンレス棒のその端面を摩擦用木綿布で覆ったものを、2kgの荷重の下に10cm行程30回往復/分で1000回往復させることによって行った。

50 AQテストの評価は、水/イソプロパノール(30/70容量比)の混合液滴を試験布上に静置し、5分後の液滴およ

(4)

待公平 6-74409

7

び試験布の状態を観察し、第1図と対照してAQテスト値を求めることによって行った。第1図において、布の黒く塗りつづいた部分は液が浸透していることを示す。AQテストの結果は 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7および8の9段階で評価した。

8

実施例 1～5 ならびに比較例 1 および 2
第 2 表に示す共重合体の水性分散液 A1 および A2 を製造
し、これに所定の有機溶剤を加え、攪拌し、第 3 表に示
す本発明の水性分散液を調製した。更に、比較として有
機溶剤を加えずに水性分散液を調製した。

第 2 大

水性分散液	共重合体組成		共重合体組成		
	重量%	重合性化合物	重量部	界面活性剤	重量部
A1	20	$\text{U}^n(\text{O}^n)_m\text{CH}_2\text{CH}_2\text{U}^n\text{AAR}^n=\text{Q}^n$ $(n=5, 7, 9, 11)$ より 13 である ものがそれぞれ $1, 65, 25, 7$ 部 より 12 重量% である混合物 メチルメタクリレート N-メチロールアクリルアミド	W 55 5	ポリオキシエチレン(20) オクタフルエニルエーテ ル ステアリルトリメチルア ンモニウムクロライド	4.0 3.0
A2	20	CH_2 $\text{U}^n(\text{O}^n)_m\text{CH}_2\text{CH}_2\text{U}^n\text{OCOC}-\text{CH}_3$ $(n=5, 7, 9, 11)$ より 13 である ものがそれぞれ $1, 65, 25, 7$ 部 より 12 重量% である混合物 イソボルニルメタクリレート グリセリルメタクリレート	60 35 5	ポリオキシエチレン(20) オクタフルエニルエーテ ル ステアリルトリメチルア ンモニウムクロライド	4.5 3.0

第 3 章

	組成			
	水性分散液		有機溶剤	
	種類	重量部	種類	重量部
比較例 1	A1	100	—	0
実施例 1	A1	100	トリエチレングリコールジメチルエーテル	10
実施例 2	A1	100	γブチロラクトン グリコールジメチルエーテル ジメチルサクレネート	8 8
実施例 3	A1	100	ジブチレングリコールメチルエーテル	10
			トリエチレングリコールジメチルエーテル	5
比較例 B	A2		—	0
実施例 4	A2	100	ジブチレングリコールメチルエーテル	10
実施例 5	A2	100	リエチレングリコールジメチルエーテル ジブチレングリコール	10 5

...

組成			
	水性分散液		有機溶剤
	種類	重量部	種類
			ジェチルサクシネート
			5
実施例 4	A2	100	トリメチレング
			リコールジメチ
			エーテル
			20
			ジブチルヒソング
			10
			リコールメアル
			エーテル

これら撚水撚油剤水性分散液の重合体濃度が0.4重量%になるように水を加え、試験体を調製した。ポリエステル／木綿(65/35)混紡布を、これら試験体に浸漬し、マングルで絞ってウェットピックアップ65%とし、80℃で3分間乾燥し、更に150℃で3分間熱処理した後、この処理布を試験布として撚水性および耐久性を評価した。結果を第4表に示す。

55 - 4 - 22

	耐水性	耐久性		
		弯曲强度	冲击强度	差
比较例 1	优	6	3	3
实施例 1	优	7	6	1
实施例 2	优	7	6	1

(5)

特公平6-74409

9

	融水性	耐久性		
		原液前	原液後	然
実施例3	90	8	7	1
比較例2	100	8	4	2
実施例4	90	8	8	0
実施例5	100	8	8	0
実施例6	100	8	8	0

10

を示すことがわかる。

【図面の簡単な説明】

第1図は、AQテストの評価基準を示す図である。
0, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8…AQテスト評価値。

10

本発明の水性分散液を塗布したものは、良好な耐摩擦性

【第1図】

